

# CANADIAN JOURNAL OF RESEARCH

VOLUME 22

MARCH, 1944

NUMBER 2

— SECTION A —

## PHYSICAL SCIENCES

### *Contents*

	Page
Les Démons de Maxwell et le Second Principe de la Thermodynamique— <i>P. Demers</i> - - - - -	27

NATIONAL RESEARCH COUNCIL  
OTTAWA, CANADA

## CANADIAN JOURNAL OF RESEARCH

The *Canadian Journal of Research* is issued in six sections, as follows:

- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| A. Physical Sciences  | D. Zoological Sciences |
| B. Chemical Sciences  | E. Medical Sciences    |
| C. Botanical Sciences | F. Technology          |

For the present, each of these sections is to be issued six times annually, under separate cover, with separate pagination.

The *Canadian Journal of Research* is published by the National Research Council of Canada under authority of the Chairman of the Committee of the Privy Council on Scientific and Industrial Research. The *Canadian Journal of Research* is edited by a joint Editorial Board consisting of members of the National Research Council of Canada and the Royal Society of Canada.

---

### EDITORIAL BOARD

<i>Representing</i> NATIONAL RESEARCH COUNCIL	<i>Representing</i> ROYAL SOCIETY OF CANADA	
DR. R. NEWTON ( <i>Chairman</i> ) President, University of Alberta, Edmonton.	DR. C. C. COFFIN, Professor of Chemistry, Dalhousie University, Halifax.	Section III
DR. J. B. COLLIP, Director, Research Institute of Endocrinology, McGill University, Montreal.	PROF. J. K. ROBERTSON, Department of Physics, Queen's University, Kingston.	
DR. J. A. GRAY, Professor of Physics, Queen's University, Kingston.	PROF. J. R. DYMOND, Royal Ontario Museum of Zoology, Toronto.	Section V
DR. O. MAASS, Professor of Physical Chemistry, McGill University, Montreal.	DR. C. L. HUSKINS, Professor of Genetics, McGill University, Montreal.	

*Ex officio*, DR. W. H. COOK, Editor-in-Chief,  
Director, Division of Applied Biology,  
National Research Laboratories, Ottawa.

---

### EDITORIAL COMMITTEE

Editor-in-Chief,	DR. W. H. COOK
Editor SECTION A,	PROF. J. K. ROBERTSON
Editor SECTION B,	DR. C. C. COFFIN
Editor SECTION C,	DR. C. L. HUSKINS
Editor SECTION D,	PROF. J. R. DYMOND
Editor SECTION E,	DR. J. B. COLLIP
Editor SECTION F,	To be appointed

Manuscripts should be addressed:

*Editor-in-Chief,*  
*Canadian Journal of Research,*  
*National Research Council, Ottawa, Canada.*





# Canadian Journal of Research

Issued by THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA

VOL. 22, SEC. A.

MARCH, 1944

NUMBER 2

## LES DÉMONS DE MAXWELL ET LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE<sup>1</sup>

PAR PIERRE DEMERS<sup>2</sup>

### Sommaire

Maxwell a signalé une difficulté qui confronte la théorie cinétique et le second principe de la thermodynamique, difficulté à laquelle on attache généralement le nom de "démon de Maxwell". Elle ne peut se résoudre entièrement par l'application du principe d'incertitude, comme l'a proposé Slater.

G. N. Lewis a fait à ce sujet des remarques thermodynamiques intéressantes qui s'accordent avec nos conclusions; on ne peut cependant admettre qu'il suffit d'une énergie infinitésimale pour ouvrir un volet entre deux compartiments. Il faut dépenser une énergie comparable à  $kT$ .

La solution de cette difficulté est basée sur l'existence du rayonnement des corps noirs, et sur la nature quantique de l'émission. On peut dire que la théorie cinétique et le second principe exigent le rayonnement noir et la théorie des quanta.

Le second principe peut s'énoncer comme suit: "On ne peut tirer de travail profitable d'une seule source de chaleur".

### Introduction

La théorie cinétique suppose que les fluides sont formés de molécules, et explique leurs propriétés par les mouvements individuels des molécules. A toute température réelle, les molécules sont agitées d'un mouvement désordonné, elles se déplacent dans l'espace, subissent des chocs l'une contre l'autre, et aussi contre les parois du récipient qui les contient. La théorie cinétique, développée surtout par Boltzmann, Einstein, Maxwell, et von Smoluchowski, a pu rendre compte, en grandes lignes, de la chaleur spécifique des gaz, des liquides et même de celle des solides, de la pression des gaz, des phénomènes de la diffusion, et aussi du mouvement brownien.

### Fluctuations

Une conséquence de la théorie cinétique est l'existence des fluctuations, c'est-à-dire de variations avec le temps de certaines propriétés des fluides. Les molécules d'un fluide constitué de molécules toutes semblables possèdent, si on les enferme dans une enceinte, supposée parfaitement isolée du milieu extérieur, une vitesse moyenne bien définie. Cette vitesse, pour un gaz parfait, ne dépend que de sa température; le carré de cette vitesse est propor-

<sup>1</sup> Manuscrit reçu le 2 décembre 1943.

L'essentiel des considérations développées dans cet article a été présenté par l'auteur dans une note devant l'*American Physical Society*, le 23 janvier 1943 (2).

<sup>2</sup> Ancien élève de l'École normale supérieure, Agrégé de l'Université de France. Adresse actuelle: Université de Montréal, Montréal, P.Q.

tionnel à la température absolue. Mais à un instant donné, les molécules individuelles possèdent des vitesses variées, comprises entre zéro et une valeur beaucoup plus grande que la vitesse moyenne. Le plus grand nombre des molécules possèdent une vitesse voisine de la vitesse moyenne. Les vitesses sont différentes d'une molécule à l'autre. Maxwell a donné la loi de la distribution des vitesses.

D'autre part, si l'on envisage une molécule donnée, sa vitesse varie par suite de ses chocs avec les autres molécules et avec les parois, on dit qu'elle subit des fluctuations de vitesse.

Si l'on délimite, dans la masse fluide, un volume suffisamment restreint, il est clair que, vu le mouvement des molécules, par moments ce volume ne contiendra aucune molécule, à d'autres moments, il en contiendra une, ou deux, ou davantage. Cet élément de volume subit donc des fluctuations de densité. Ces fluctuations sont les plus considérables si le petit volume en question possède une grandeur voisine du volume occupé en moyenne par une molécule dans le fluide, ou volume moléculaire  $v$ : c'est le volume du fluide divisé par le nombre de molécules présentes. Les fluctuations de densité dans un fluide ont pu être mises en évidence, de façon indirecte, par l'opalescence critique.

Un volume d'un fluide de dimensions comparables au volume  $v$ , subit des fluctuations notables, non seulement dans sa densité, mais aussi dans sa pression, dans sa température, ou dans son énergie cinétique. La température d'une masse d'un gaz parfait est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules qui la composent à un instant donné.

Si l'on envisage un fluide composé de plusieurs espèces moléculaires, de nouvelles grandeurs peuvent également présenter des fluctuations: celles qui sont liées à la concentration de chaque type moléculaire, et aux rapports mutuels de chacune d'elles.

L'exemple le plus accessible de ce type de fluctuations concerne les suspensions colloïdales. L'on peut assimiler les micelles visibles au microscope à de grosses molécules d'une sorte, entourées d'un grand nombre de molécules d'une autre sorte, constituant le milieu solvant. On peut se rendre compte qu'un élément de volume occupé en moyenne par une micelle est tantôt vide, tantôt contient une ou plusieurs micelles.

Nous pourrions ajouter à cette énumération un grand nombre de fonctions thermodynamiques susceptibles de présenter des fluctuations. Toutes ces fluctuations présentent un caractère commun: elles sont les plus considérables pour un volume comparable au volume moléculaire, ou encore chaque fois que l'on considère les propriétés d'un petit nombre de molécules. Dans de grands volumes, ou pour de grands nombres de molécules, elles deviennent imperceptibles.

#### *Le second principe*

La thermodynamique s'est élaborée, du moins dans ses débuts, indépendamment de la théorie atomique et de la théorie cinétique. Si l'on confronte les

résultats essentiels de la thermodynamique et ceux de la théorie cinétique, on voit d'abord que le principe de la conservation de l'énergie peut fort bien s'accorder avec l'agitation des molécules, et même avec l'existence des fluctuations: les mouvements des molécules représentent de l'énergie sous une certaine forme, et si à un instant donné, il y a moins d'énergie dans un élément de volume qu'à un autre instant, précédent ou suivant, cette différence se retrouve dans l'ensemble des éléments voisins, l'énergie n'est pas perdue et elle ne s'est pas créée. En fait le premier principe semble vérifié dans toutes ses conséquences prévisibles, jusqu'à l'échelle atomique et subatomique.

Il n'en est pas de même du second principe ou principe de Carnot que l'on peut énoncer ainsi: "On ne peut transformer de la chaleur en travail, que si de la chaleur passe d'un corps chaud sur un corps froid". Ou encore "Un système isolé, en équilibre, tout entier à une température, ne peut produire de travail".

Vu le premier principe, si ce système produisait du travail, ce serait au dépens de la chaleur qu'il contient; il se refroidirait. Le second principe nie la possibilité du mouvement perpétuel, dit de seconde espèce; le mouvement perpétuel de première espèce serait la production de travail sans dépense correspondante d'énergie: il est interdit par le premier principe. Le mouvement perpétuel de seconde espèce serait la transformation en travail de l'énergie présente sous forme de chaleur dans un corps tout entier à une température donnée; il ne répugne pas au premier, mais il est contraire au second principe.

Selon la théorie cinétique, l'énergie thermique consiste pour une part en énergie cinétique de translation. Cette énergie produit spontanément du travail au cours des chocs en déplaçant les molécules contre la pesanteur. L'énergie thermique qui n'est pas actuellement présente sous forme de translation, peut d'ailleurs se transformer en énergie cinétique. Cependant il n'y a aucune différence fondamentale entre l'énergie thermique d'agitation moléculaire et l'énergie mécanique. Le second principe ne peut interdire absolument la transformation de l'énergie calorifique en travail.

Ces mouvements des atomes et des molécules de petite taille sont difficilement observables. Mais si l'on examine au microscope des micelles colloïdales qu'on peut assimiler à de grosses molécules, on les voit se déplacer constamment et changer à tout moment de vitesse. Leur énergie de translation est, pour une part, de la chaleur. D'autre part, on peut voir à certains moments des micelles plus denses que le liquide dans lequel elles flottent, monter contre l'action de la pesanteur; le système est isolé, et c'est la chaleur des molécules ambiantes qui s'est transformée en un travail visible: soulèvement d'un poids.

L'interprétation statistique du second principe s'applique à de tels phénomènes: la transformation spontanée d'une partie notable de l'énergie calorifique d'un corps isolé, en travail—également notable—sur une molécule ou un groupe de molécules, possède une faible probabilité par unité de temps. L'énergie en question sera dite notable si elle est grande vis-à-vis de l'énergie d'agitation thermique moyenne d'une molécule.



D'une façon générale, les phénomènes de fluctuation s'interprètent quantitativement dans la théorie cinétique et s'accordent toujours avec une interprétation statistique du second principe, que l'on peut énoncer ainsi: la probabilité avec laquelle se réalise, au cours d'un temps  $t$ , un état particulier d'une masse matérielle, placée au sein d'une masse isolée, est proportionnelle à  $e^{-\Delta S/k}$ . Dans cette expression,  $\Delta S$  est la différence entre l'entropie que cette première masse matérielle possède dans l'état particulier que nous considérons, et l'entropie qu'elle possède en moyenne temporelle, par suite de ses échanges énergétiques avec le reste du système isolé;  $k$  est la constante de Boltzmann qui vaut  $1.37 \times 10^{-16}$  C.G.S.

Si l'on envisage un cas simple, celui d'une particule de masse  $m$  qui se soulève contre la pesanteur d'une hauteur  $h$ , le travail  $mgh$  produit est dû à une diminution de l'énergie thermique du milieu ambiant sous forme de chaleur; la variation d'entropie est la suivante,  $T$  étant la température absolue du système:

$$\Delta S = mgh/T.$$

On peut se rendre compte que la probabilité d'une fluctuation qui serait vraiment utile est tellement réduite qu'elle ne présente aucun intérêt pratique: au cours de toute une vie il est extrêmement improbable qu'une automobile, par suite du jeu des fluctuations, avance d'un centimètre.

C'est donc un résultat bien clair: le second principe possède une valeur statistique, conformément à l'énoncé que nous venons d'en faire.

### Remarques de divers auteurs

#### *Difficulté de Maxwell*

Une autre difficulté qui ne peut se résoudre par l'interprétation statistique du second principe se présente encore, si l'on confronte le second principe et la théorie cinétique. Maxwell a exposé cette difficulté à plusieurs reprises; le passage suivant est le plus explicite (6): "Supposons qu'un tel récipient soit séparé en deux parties A et B, par une cloison où il y a un petit trou, et qu'un être capable de voir les molécules individuelles, ouvre et ferme ce trou, de façon à laisser passer les molécules les plus rapides exclusivement de A vers B, et les molécules plus lentes exclusivement de B vers A. Sans dépense de travail, il chauffe A, et refroidira B, contrairement au second principe." Maxwell a présenté ces considérations au moins dans deux autres écrits (7)\*. Plusieurs auteurs de thermodynamique ont reproduit ce raisonnement, et ont appelé "démon de Maxwell", l'agent subtil dont il a parlé. Poincaré l'a comparé à un douanier (9, pp. 252, 253). L'opération proposée peut se diviser en deux étapes: 1. le démon voit une molécule, et juge de sa vitesse et de la direction de son mouvement. 2. Si la molécule se dirige sur l'orifice qui sépare A et B, il découvre le trou de façon à laisser passer les molécules rapides de A vers B et les molécules lentes de B vers A. A tous les autres moments il laisse le trou couvert.

\*Articles "Diffusion" (reproduit de "Encyclopaedia Britannica"), page 646; "Sur la thermodynamique de Tait", page 669.



Mais s'il y avait une possibilité théorique de réaliser le processus de Maxwell, en produisant un travail utile supérieur aux dépenses d'énergie nécessaires à son entretien, nous pourrions envisager la réalisation d'un mouvement perpétuel de seconde espèce profitable à notre échelle, et la valeur pratique du second principe disparaîtrait.

La conclusion de Maxwell, du moins la solution adoptée par la plupart des auteurs de thermodynamique, est à peu près la suivante: nos moyens d'observation à nous ne permettent pas de distinguer des objets aussi petits que des molécules, c'est pourquoi nous ne pouvons tirer parti des fluctuations. Cependant nous pouvons voir le mouvement des micelles colloïdales qui se comportent fort exactement comme de grosses molécules, et les méthodes de la physique moderne décèlent des particules individuelles et mettent en évidence leurs trajectoires. Or il ne semble pas que Maxwell ait connu le phénomène du mouvement brownien.

Voici la conclusion de M. Georges Bruhat à propos de cette difficulté (1, p. 249): "... Il n'y a pas moins un intérêt théorique incontestable à savoir quelles sont ses limites de validité: ... le second principe cesse d'être valable lorsque les phénomènes sont étudiés à une échelle assez voisine de l'échelle moléculaire."

#### *Remarques de Einstein*

Selon une mention faite par Jean Perrin (8, p. 90), Einstein a dit: "Dans un milieu en équilibre, il semble probable qu'un mécanisme intellectuel ne peut agir." Un être vivant ne peut exister en effet qu'à la condition de certains déséquilibres; la chaleur animale en est un exemple frappant. On ne sait pas si Einstein voulait appliquer cette proposition à des mécanismes non biologiques, soit à des appareils purement physiques, et on ignore dans quelle mesure le texte original s'appliquerait à la difficulté de Maxwell.

Il est curieux qu'aucun autre auteur, à notre connaissance, n'ait mentionné ce texte à propos de ce problème.

#### *Remarques de G. N. Lewis*

G. N. Lewis examine le cas d'une enceinte isotherme qu'on peut diviser en deux compartiments égaux par une cloison mobile; cette enceinte renferme deux molécules individuelles de trois types, *a*, *b*, *c* (5). Si comme lui on fait abstraction des vitesses, l'entropie du système est déterminée par le nombre et par la nature des molécules présentes dans chaque compartiment. L'entropie *S* du système dans un état particulier est proportionnelle au logarithme de la probabilité *P* de cet état, laquelle peut se déterminer par les procédés de l'analyse combinatoire. Si *k* est la constante de Boltzmann,

$$S = k \log P$$

"Par un procédé spectroscopique ou autre, nous pouvons nous rendre compte de la nature et du nombre des molécules dans chaque compartiment, et lorsque nous observons un état particulier du système, que nous avons défini et que nous nous sommes donné à l'avance, nous fermons la cloison

pour le conserver. Cet état possède une entropie inférieure de  $\Delta S$ , à l'entropie de l'état le plus probable. A moins que nous ne possédions le pouvoir de renverser le second principe, nous avons dû fournir, pour obtenir ce résultat, un travail au moins égal à la dépense  $\mathcal{T}$  nécessaire pour passer, au moyen d'une transformation réversible, telle qu'on en considère habituellement en thermodynamique, du premier état d'entropie maximum, au second état, où l'entropie est réduite de  $\Delta S$ :

$$\mathcal{T} = T\Delta S$$

$T$  est la température absolue du système.

Ainsi le second principe se ramène à un défaut de connaissance. Plus nous avons de renseignements sur l'état d'un système, plus il est défini de façon précise à notre point de vue, et plus son entropie est petite."

Les observations précédentes conduisent à l'énoncé suivant qui est important dans la suite: "Si le démon de Maxwell peut choisir un état peu probable, dont l'entropie est inférieure de  $\Delta S$  à l'état le plus probable, au moyen d'un processus réversible, l'on peut recueillir un travail  $T\Delta S$ . Mais le démon a dû dépenser un travail venu de l'extérieur du système, égal, sinon supérieur, à  $T\Delta S$ , pour choisir cet état par des opérations spectroscopiques ou autres. C'est pourquoi nous ne pouvons utiliser de façon profitable énergétiquement, les fluctuations."

L'exemple de Lewis s'applique aux fluctuations de densité et de concentration. Nous croyons cependant que notre dernier énoncé convient également aux fluctuations de vitesse. Cet énoncé, conséquence tirée des remarques de Lewis, est en somme une affirmation que le second principe doit être respecté, même par un démon de Maxwell. Il donne sur les opérations que peut effectuer celui-ci un renseignement thermodynamique et statistique, sans nous éclairer sur leur mécanisme.

Dans cette discussion, Lewis suppose que le volet peut être manipulé avec une dépense d'énergie infinitésimale, "sans qu'il y ait de frottement". Ceci ne peut être admis; on va montrer dans ce qui suit qu'une dépense comparable à  $kT$  est nécessaire.

Il est bon de noter que la dépense d'énergie faite par le démon est sujette à des fluctuations. Car cette dépense dépend du nombre d'opérations spectroscopiques ou autres que celui-ci est obligé d'effectuer, avant de rencontrer la distribution particulière choisie. Il peut arriver, par suite des fluctuations qu'une seule opération suffise, ou encore qu'il doive en exécuter un nombre beaucoup plus grand que celui prévu par le calcul de probabilité; cependant, s'il répète les opérations nécessaires au choix d'un état particulier, un grand nombre de fois, sur le même système, la dépense moyenne la plus probable est  $T\Delta S$ .

D'autre part, il semble que le travail recueilli sera chaque fois  $T\Delta S$ . Supposons que le travail consiste dans le soulèvement d'un poids, celui-ci parviendra à peu près jusqu'au niveau prévu, puis subira des fluctuations

autour de cette position; mais le niveau moyen, qui définit pratiquement le travail exécuté, est une quantité déterminée.

*Remarques de Slater*

Slater, au contraire, a cherché une explication fondée sur le mécanisme grâce auquel le démon peut constater la présence d'une molécule, sa nature et son état de mouvement (12, pp. 11, 32, 39-46). Il suppose qu'on se sert de lumière.

Il considère un cas légèrement différent de ceux envisagés jusqu'ici. Les mouvements des molécules d'un fluide en équilibre thermique sont désordonnés. S'il était possible, à un moment, de connaître simultanément la vitesse et la position de chaque molécule (ou du moins d'un certain nombre d'entre elles), on pourrait ordonner tous ces mouvements, par exemple en disposant de petites surfaces que les molécules viendraient frapper, orientées de telle sorte qu'après avoir rebondi, leurs mouvements seraient tous parallèles et orientés dans le même sens.

Un anémomètre se mettrait à tourner, la pression dans la direction de la vitesse commune des molécules serait accrue, l'on pourrait tirer du travail de ce système à une seule température; si le mécanisme en question pouvait ordonner les mouvements moléculaires sans dépense d'énergie, le phénomène serait contraire au second principe.

Cet auteur fonde sa solution sur le principe d'indétermination de Heisenberg: selon ce dernier, il y a une limite naturelle, imposée par la nature quantique des corpuscules et de la lumière, à la précision possible dans la détermination simultanée de deux grandeurs physiques dites conjuguées: quantité de mouvement (produit masse par vitesse), et position, énergie et temps, pour citer les paires de variables conjuguées le plus souvent envisagés.

Appelons  $x$  une coordonnée d'une particule,  $p_x$  sa quantité de mouvement, égale au produit  $mv_x$  de la masse par la vitesse, suivant le même axe de coordonnées;  $\Delta x$ ,  $\Delta p$ , l'erreur normale dans la détermination de  $x$  et de  $p$ , respectivement, alors:

$$\Delta x \Delta p \geq h/2\pi$$

C'est la relation d'incertitude de Heisenberg ou principe d'indétermination: si dans une expérience, l'on peut déterminer la position d'une particule avec une précision de l'ordre de  $\Delta x$ , cette expérience perturbe le déplacement, de telle sorte que la quantité de mouvement est modifiée d'une quantité indéterminée de l'ordre de  $\Delta p$  (3).

Pour prévoir la trajectoire d'une molécule d'un fluide, il faut déterminer à la fois la vitesse et la position; la trajectoire est donc toujours indéterminée. Slater en déduit l'impossibilité de l'expérience proposée. "Le second principe de la thermodynamique se ramène au principe d'incertitude de Heisenberg".

Il est bon d'introduire quelques données numériques.

Pour une molécule de masse  $m$ , animée de la vitesse thermique moyenne  $V$ :

$$\begin{aligned} mV^2/2 &= 3/2 kT & k &= R/N = 1.37 \times 10^{-16} \\ V &= (3kT/m)^{1/2} & Nm &= P \text{ poids moléculaire} \\ p &= mV = (3RTP)^{1/2}/N & N &= 6.06 \times 10^{23} \\ p &= 2.61 \times 10^{-20}(TP)^{1/2} \end{aligned}$$

L'incertitude relative sur  $p$  ou sur  $V$  est:

$$\Delta p/p = \Delta V/V \geq h/2\pi \Delta x m V \quad h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ C.G.S.}$$

Avec les valeurs indiquées des constantes:

$$\Delta V/V = \Delta p/p \geq 4 \times 10^{-8}/\Delta x (TP)^{1/2}$$

Pour  $T = 273 \text{ K.}$  et  $P = 20$ , elle se ramène à:

$$\Delta V/V = \Delta p/p \geq 5.42 \times 10^{-10}/\Delta x.$$

Pour les molécules des gaz usuels, le rapport  $\Delta p/p$  est très grand, voisin de l'unité, si la position est déterminée avec une précision de l'ordre de  $0.1 \text{ \AA}$ , soit  $10^{-9} \text{ cm.}$  Mais si la position est connue avec une précision de  $0.5 \text{ microns}$ , ou  $5 \times 10^{-5} \text{ cm.}$ , la vitesse peut être déterminée à  $1/100,000$  près environ. L'utilisation de longueurs d'onde visibles pour observer les molécules correspond à ce dernier cas.

D'autre part un fluide pur dans les conditions normales possède un volume moléculaire  $v = 22400/6.06 \times 10^{23} = (1/27) \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ .

C'est le volume d'un cube de  $33 \times 10^{-8} \text{ cm.}$  de côté, soit  $33 \text{ \AA}$ .

Si avec un tel fluide on songe à réaliser l'expérience en question, il faut supposer des surfaces réfléchissantes très petites, de sorte qu'une seule molécule y rebondisse à la fois; mettons que la surface mesure quelques  $\text{\AA}$  de côté. La trajectoire de la molécule doit être connue avec une très grande précision, si l'on veut être assez certain qu'elle se dirige sur cette surface que l'on a orientée pour la recevoir. Sinon, un grand nombre de molécules rebondiront de façon désordonnée, pour une seule, rebondissant d'une façon qui ordonne les mouvements dans le fluide.

Sans pousser plus loin l'analyse, il est assez évident que dans un fluide composé de molécules légères, sous une pression suffisamment élevée, aux basses températures, les trajectoires ne peuvent être déterminées avec une précision qui permette d'ordonner les mouvements moléculaires, et c'est là une conséquence du principe d'indétermination.

Cependant rien n'empêche de considérer un fluide tellement dispersé que la distance entre deux molécules voisines soit de l'ordre de  $1 \text{ mm.}$  ou de  $1 \text{ cm.}$  On peut supposer une surface réfléchissante plus étendue, dont le côté mesure, par exemple, quelques microns. Des mesures simultanées de vitesse et de position sur les molécules permettent de déterminer les trajectoires assez exactement pour que la plus grande partie des molécules qui atteignent la surface y rebondissent sous l'angle ajusté. De la sorte, il y a une probabilité notable que les molécules quittent la surface avec des vitesses parallèles les unes aux autres.

A moins qu'on ait le droit de supposer une limite à la raréfaction du fluide, et à la dimension des surfaces réfléchissantes, il n'est pas évident que la mécanique quantique explique le second principe et apporte la solution de la difficulté de Maxwell.

### Étude de la difficulté de Maxwell

#### *Microscope moléculaire*

Un procédé particulier permettant de mesurer la vitesse d'une molécule par voie optique est le suivant. Un microscope est mis au point sur une lame mince d'un fluide, éclairée par une source de lumière. Les molécules de fluide diffusent de la lumière. Au cours d'un libre parcours, une molécule peut diffuser successivement de la lumière d'abord en un point  $a$ , puis en un point  $b$ ; cette lumière peut traverser le microscope, et parvenir aux points images  $a'$  et  $b'$ , points conjugués de  $a$  et de  $b$ . Si en  $a'$  et en  $b'$  se trouvent des détecteurs de lumière, soit des cellules photoélectriques, l'on peut prévoir des dispositifs automatiques qui enregistrent l'émission de la lumière venue de  $a$  et de  $b$ .

S'il y a un intervalle de temps  $t$  entre la détection de lumière en  $a'$ , et la détection de lumière en  $b'$ , la vitesse de cette molécule est  $\overline{ab}/t$ , et elle se dirige de  $a$  vers  $b$ . L'on peut prévoir des dispositifs automatiques qui déclenchent, par exemple, un volet, laissant passer la molécule en question, si celle-ci est suffisamment rapide, c'est-à-dire si l'intervalle  $t$  est assez court. Ce mécanisme exécute les opérations du démon de Maxwell.

Si l'on néglige l'influence de la diffusion de la lumière sur le déplacement de la molécule, on se rend compte que, réciproquement, si les détecteurs en  $a'$  et en  $b'$ , sont disposés pour recevoir la lumière diffusée par les molécules d'une lame mince d'un fluide, et si la lumière est décelée en  $a'$ , puis en  $b'$ , après un intervalle de temps inférieur au temps moyen  $\bar{t}$ , requis par une molécule de vitesse moyenne, pour passer de  $a$  en  $b$ , il correspond à ce double événement une certaine probabilité qu'une molécule plus rapide que la moyenne ait passé de  $a$  en  $b$ .

Cette probabilité, d'après des considérations géométriques simples, sera notable, si les conditions suivantes sont remplies: 1. la distance  $\overline{ab}$  est petite vis-à-vis des dimensions du volume moléculaire  $v$ , et vis-à-vis du libre parcours moyen. 2.  $a$  et  $b$  représentent des éléments de volume petits, vis-à-vis du volume moléculaire, suivant chacune de leurs dimensions. Nous les supposons cubiques, avec un côté  $l$ . 3. Une lumière suffisamment intense est émise en  $a$  et en  $b$ , lors du passage d'une molécule. 4. L'intervalle de temps n'est pas de beaucoup inférieur à  $\bar{t}$ .

Si l'on tient compte de ce que la lumière est composée de photons, la troisième condition doit s'énoncer comme suit: il y a une grande probabilité qu'un photon soit diffusé par une molécule lorsqu'elle passe en  $a$ , et parvienne en  $a'$ , et également qu'un photon soit diffusé par la même molécule lorsqu'elle passe en  $b$ , et parvienne en  $b'$ .

Un dispositif de ce genre s'appliquerait facilement à l'étude du mouvement des micelles colloïdales. Quelques auteurs les ont déjà étudiées par des

procédés photographiques\*. Un tel mécanisme peut en principe déceler les mouvements de molécules beaucoup plus petites que des micelles, et ceux des atomes.

Comme tous les éléments géométriques, la distance  $\overline{ab}$ , les volumes  $a$  et  $b$ , sont petits par rapport au volume moléculaire  $v$ , l'on comprend que si  $v$  est très petit, la vitesse  $V$  ne peut être connue avec exactitude à cause de la relation d'incertitude.

On suppose qu'on éclaire avec une lumière de longueur d'onde  $\lambda$ ; le pouvoir séparateur  $l$  du microscope est voisin de  $\lambda$ ; si l'on recueille un photon venant de  $a$ , et un photon venant de  $b$ , l'erreur normale sur chaque détermination de position est  $l$ , l'erreur normale relative sur la vitesse provenant de cette cause est:

$$(\Delta V/V)_1 = 2l/\overline{ab}.$$

D'autre part, si la molécule a diffusé un photon en  $b$ , l'erreur normale relative sur la vitesse, causée par effet Compton, et calculée par la relation d'incertitude est:

$$(\Delta V/V)_2 = 4 \times 10^{-8}/l(TP)^{\frac{1}{2}} = 5.42 \times 10^{-10}/l$$

pour  $T = 273^\circ \text{ K.}$ , et  $P = 20$ .

L'erreur sur  $V$  provenant de la première cause peut être réduite à volonté si l'on diminue le rapport  $l/\overline{ab}$ , c'est-à-dire si l'on prend une lumière éclairante de longueur d'onde beaucoup plus courte que  $v^{\frac{1}{2}}$  qui vaut  $33 \times 10^{-8} \text{ cm.}$  dans le cas d'un gaz sous les conditions ordinaires. Il faudrait des rayons X pour éclairer le fluide en expérience.

L'erreur sur  $V$  provenant de la seconde cause est inversement proportionnelle à  $l$ ; si  $v$  est très petit, cette erreur devient très grande. Mais rien n'empêche de considérer des volumes  $v$  très grands; alors les deux causes d'erreur peuvent devenir très petites, et la vitesse  $V$  peut se déterminer très exactement. La longueur d'onde à employer peut être de l'ordre de  $5 \times 10^{-5} \text{ cm.}$ , c'est-à-dire celle de la lumière visible.

Ainsi, le principe d'indétermination ne peut interdire à notre appareil, qui joue l'un des rôles du démon de Maxwell, de voir les molécules et de déterminer leur vitesse avec une grande précision.

Prenons par exemple:

$$v = 1 \text{ mm.}^3 \quad \overline{ab} = 0.1 \text{ mm.} \quad l = 5 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

$$(\Delta V/V)_1 = 2^{\frac{1}{2}} \times 5 \times 10^{-5}/10^{-2} = 0.707\%$$

$$(\Delta V/V)_2 = 5.42 \times 10^{-10}/5 \times 10^{-5} = 0.001\%.$$

La vitesse est déterminée avec une erreur normale de 0.7% environ.

La lumière que les molécules peuvent émettre elles-mêmes peut agir sur le microscope, autant que la lumière diffusée, et permettre la mesure des vitesses.

\* Les premières vérifications des formules de Einstein sur la diffusion des micelles colloïdales ont été obtenues par cette méthode (4, 10, 11).

*Le volet*

La seconde opération du démon de Maxwell que le mécanisme doit effectuer, est de déplacer un volet suffisamment étendu, pour laisser passer les molécules rapides reconnues au cours d'une première opération.

Les considérations suivantes s'appliquent à un volet de masse et d'étendue quelconques.

Selon le principe de l'équipartition de l'énergie, chaque degré de liberté, dans un système en équilibre thermique, contient en moyenne la même énergie:  $0.5 kT$ . Chaque molécule libre dans l'espace possède trois degrés de liberté de translation, un suivant chaque axe de coordonnées nécessaires pour représenter son mouvement dans l'espace; son énergie de translation moyenne est  $1.5 kT$ . Chaque mode possible de vibration et de rotation, ainsi que les modes d'accumuler de l'énergie potentielle, représentent autant de degrés de liberté.

Le volet ne peut échapper à cette règle, il faut le supposer capable de se déplacer suivant un axe de coordonnées, afin qu'on puisse le tirer et le remettre en place sur la fenêtre entre les compartiments *A* et *B*. Il faut supposer qu'il est maintenu en place devant la fenêtre par une force centrale. Il possède, à cause de ce mode de déplacement, deux degrés de liberté, l'un d'énergie cinétique de vibration, l'autre d'énergie potentielle par rapport à la force centrale; donc en moyenne le volet possède l'énergie totale  $kT$ .

Si la force de rappel est grande pour une élongation donnée, l'amplitude du mouvement vibratoire moyen est faible, en moyenne la fenêtre reste bien couverte. Mais pour vaincre les forces de rappel et pour découvrir la fenêtre, il faut communiquer au volet une énergie grande vis-à-vis de  $kT$ . Si la force de rappel est petite, le volet exécute des mouvements de grande amplitude, la fenêtre est beaucoup découverte. Par contre une énergie comparable à  $kT$  suffit à accroître la probabilité que la fenêtre soit ouverte.

L'énergie supplémentaire fournie au volet se transforme finalement en chaleur, par le principe de l'équipartition et se répartit entre les degrés de liberté du système.

On peut tenir compte des états quantiques du volet. Pour simplifier prenons deux états, d'énergie  $x$  et  $y$ ,  $x \approx kT < y$ . Dans l'état  $x$  le volet est fermé, dans l'état  $y$ , il est ouvert. Dans le cas d'équilibre thermique,  $x$  est très probable puisqu'il est voisin de  $kT$ ,  $y$  est peu probable puisqu'il est plus grand que  $kT$ . Mettons  $y - x \approx kT$ . Pour ouvrir le volet la dépense est  $kT$ , ou zéro; on dépense  $kT$  pour être sûr d'atteindre  $y$ . Alors la fenêtre est ouverte tant que  $x$ , qui est plus probable vu la température du système, n'a pas reparu.

En somme le volet ne peut être manipulé qu'au moyen d'une dépense d'énergie comparable à  $kT$ .

A l'encontre de l'hypothèse admise par Maxwell et par Lewis, on ne peut supposer infiniment petite vis-à-vis de l'énergie moyenne d'une seule molécule, l'énergie nécessaire pour manipuler utilement le volet.



Un raisonnement analogue s'applique au processus envisagé par Slater: les petites surfaces réfléchissantes ne peuvent être manipulées qu'à l'aide d'une énergie comparable à  $kT$ .

*Bilan énergétique du processus de Maxwell modifié*

Supposons deux compartiments,  $A$  et  $B$ , contenant l'un et l'autre  $N$  molécules semblables, possédant chacune  $c$  degrés de liberté. La chaleur spécifique par molécule est, à volume constant,  $ck/2$ .

Une molécule monoatomique n'a que les trois degrés de liberté de translation,  $c = 3$ ; pour tout autre type de molécule,  $c > 3$ ; une micelle, considérée comme une grosse molécule, possède un grand nombre de degrés de liberté,  $c \gg 3$ .

Les parties  $A$  et  $B$  du récipient sont en équilibre de température et de pression; elles sont à la température  $T$  du milieu extérieur indéfini  $C$ , dont elles sont séparées par une paroi rigide et isolante;  $A$  et  $B$  sont séparées l'une de l'autre par une autre paroi rigide et isolante, sauf en une petite région où se trouve un volet relié à un mécanisme  $D$  que nous assimilons au démon de Maxwell.

*Étape 1.* Supposons que grâce à l'opération de  $D$ ,  $n$  molécules ayant chacune une énergie de translation  $1.5 kT(1+x)$  passent de  $A$  dans  $B$ . La pression et la température dans  $B$  augmentent, devenant  $P_B$ ,  $T_B$ , elles diminuent dans  $A$  et deviennent  $P_A$ ,  $T_A$ . L'énergie libre du système  $A + B$  augmente.

*Étape 2.* Établissons deux machines thermiques fonctionnant entre les températures de  $A$  et de  $C$ , de  $B$  et de  $C$  respectivement. Le-travail utilisable est  $\mathcal{T}$ , composé de deux parties

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_A + \mathcal{T}_B$$

$A$  et  $B$  sont revenus à la température initiale.

*Étape 3.* Établissons un contact thermique parfait entre  $A$ ,  $B$ , et  $C$ ; installons une machine utilisant la détente isotherme du fluide comprimé dans  $B$  et comprimant de façon isotherme le fluide dans  $A$ ; elle produit un travail  $\mathcal{T}'$  sans altérer le volume total de  $A + B$ .  $A$  et  $B$  sont revenus à la même pression, au même volume et à la même température qu'au début de 1.

*Étape 4.* Supprimons les trois machines introduites, rétablissons l'isolement thermique entre  $A$ ,  $B$ , et  $C$ .

Le cycle composé de ces quatre étapes est un cycle fermé de transformations pour le système  $A$  et  $B$ .

*Étape 1.* L'énergie thermique de  $A + B$  reste constante, mais sa distribution est modifiée.

$$Q = N_A ckT_A/2 + N_B ckT_B/2 = \text{constante}$$

$$N_A T_A + N_B T_B = 2NT$$

$$\Delta T_B / \Delta T_A = (N - n) / (N + n)$$

$\Delta T_A$  est une diminution,  $\Delta T_B$ , une augmentation de la température.

Pour le compartiment  $B$ :

$$\begin{aligned} ck/2 (N + n) (T + \Delta T_B) &= \\ ck/2 NT + n(3/2 kT (1 + x) + (c - 3) kT/2) \\ \Delta T_B &= T 3nx/c(N + n) \\ \Delta T_A &= T 3nx/c(N - n). \end{aligned}$$

Les différences de température sont d'autant plus grandes que  $x$  et  $n/N$  sont plus grands, et que  $c$  est plus petite. Cependant  $c$  ne peut être inférieure à 3 tandis que  $x$  est limité par une condition géométrique d'observation déjà citée.

Étape 2.  $A$  sert de source froide,  $B$  sert de source chaude de son côté.

Appelons  $dQ_A$ ,  $dQ_B$ , les chaleurs absorbées par  $A$  et par  $B$  respectivement.

$$\begin{aligned} dQ_A &= (N - n)ck/2 dT_A \\ dQ_B &= (N + n)ck/2 dT_B. \end{aligned}$$

Le travail produit par les deux machines est  $\mathfrak{T}$ ; d'après le second principe:

$$\mathfrak{T} = \int_{T_A}^T dQ_A (T - T_A)/T_A + \int_{T_B}^T dQ_B (T - T_B)/T_B.$$

$T_A$  et  $T_B$ , limites d'intégration, sont les températures au début de l'étape 2.

$$\begin{aligned} \mathfrak{T} &= (N - n)(ck/2)[TL_e T/T_A - (T - T_A)] \\ &\quad + (N + n)ck/2 [TL_e T/T_B - (T - T_B)] \\ \mathfrak{T} &= 3n x k T / 2 \{ (N - n)c / 3n x L_e 1 / [1 - 3n x / c(N - n)] \\ &\quad - (N + n)c / 3n x L_e [1 + 3n x / c(N + n)] \} \end{aligned}$$

Si  $n = N/3$ ,  $c = 3$ ,  $x = 1$ ,

$$\mathfrak{T} = 0.75 n k T.$$

Si  $n$  est très petit vis-à-vis de  $N$ :

$$\mathfrak{T} = 3n x k T / 2 (3n x / c N + \dots)$$

$\mathfrak{T}$  est alors proportionnel au carré de  $n$ .

Étape 3. Le fluide dans le compartiment  $B$  exécute un travail et comprime le fluide dans le compartiment  $A$ . Les pressions au début de l'étape 3 sont:

$$P_A = P(N - n)/N \quad P_B = P(N + n)/N,$$

$P$  étant la pression dans  $A$  et dans  $B$  au début de la première étape. Le volume de  $A + B$  reste constant.

$$\mathfrak{T}' = \int_{P(N+n)/N}^P P_B dv_B + \int_{P(N-n)/N}^P P_A dv_A \quad dv_A = -dv_B$$

$$P_A v_A = (N - n)kT \quad P_B v_B = (N + n)kT$$

$$\mathfrak{T}' = nkT[(N + n)/n L_e(N + n)/N - (N - n)/n L_e N/(N - n)]$$

Si  $n = N/3$ :

$$\mathfrak{T}' = 0.332 n k T.$$

Si  $n$  est très petit vis-à-vis de  $N$ :

$$\mathcal{T}' = nkT(n/N + \dots)$$

$\mathcal{T}'$  est alors proportionnel au carré de  $n$ .

*Étape 4.* Nous pouvons admettre que la suppression et le rétablissement des machines thermiques, ou d'un isolement, ne comportent qu'une dépense d'énergie  $\epsilon$  comparable à  $kT$ .

Le bilan du processus décrit est le suivant: on a retiré de  $A + B + C$  un travail  $W$ .

$$W = \mathcal{T} + \mathcal{T}' - \epsilon$$

$$W = nkt \left\{ (N+n)/n [L_e(N+n)/N - c/2 L_e(1 + 3nx/c(N+n))] + (N-n)/n [c/2 L_e 1/(1 - 3nx/c(N-n)) - L_e N/(N-n)] \right\} - \epsilon$$

$$W = nkT \frac{n}{N} \left( 1 + \frac{9}{2} \frac{x^2}{c} \right) + \dots - \epsilon$$

La quantité  $\epsilon$  est négligeable si  $n^2$  est beaucoup plus grand que  $N$ .

Si l'on suppose  $x = 0$ , dans le processus,  $\mathcal{T} = 0$ :

$$W = \mathcal{T}' - \epsilon = nkT n/N + \dots - \epsilon$$

#### *Processus de Maxwell*

Le processus envisagé n'est pas tout à fait celui proposé par Maxwell, puisque celui-ci supposait deux mécanismes, l'un faisant sortir  $n$  molécules rapides de  $A$ , l'autre faisant sortir  $n'$  molécules lentes de  $B$ . Si l'on suppose  $n = n'$ , il y a à la fin de l'étape 1 des différences de température et de pression, mais les unes et les autres disparaissent à la fin de la seconde étape, de sorte que l'étape 3 ne peut fournir de travail,  $\mathcal{T}' = 0$ .

$$W = \mathcal{T} - \epsilon$$

$\mathcal{T}$  est le travail obtenu dans l'étape 2;  $\epsilon$  correspond à l'établissement et à la suppression de deux machines thermiques. Si les molécules lentes ont une énergie  $1.5 kT (1 - x)$

$$W = 18 x^2 n^2 kT / Nc + \dots - \epsilon$$

Voilà les bilans énergétiques des processus examinés; mais ceux-ci ne sont pas réversibles et n'utilisent pas au mieux l'énergie moléculaire. Car les premières molécules qui entrent dans  $B$  possèdent une énergie supérieure à l'énergie moyenne des molécules qui s'y trouvent déjà et une vitesse dirigée vers l'intérieur de  $B$ . Avant d'utiliser leur énergie elles subissent un grand nombre de chocs, ce qui constitue un phénomène irréversible.

#### *Processus réversible*

Supposons un mécanisme  $D$  qui laisse passer exclusivement, de  $A$  à  $B$ , des molécules d'énergie cinétique de translation  $1.5 kT (1 + x)$ , à travers un orifice, ménagé dans un panneau de dimensions au moins comparables à celles du volume moléculaire.  $A$  et  $B$  communiquent d'autre part, et restent en équilibre de pression entre eux, et en équilibre de température entre eux

et avec un milieu extérieur indéfini  $C$ . Le mécanisme  $D$  laisse passer des molécules ayant toutes des vitesses sensiblement parallèles.

En face de l'orifice, dans  $B$ , à une distance comparable ou inférieure au côté du volume moléculaire, on dispose un piston, ou une roue à palettes, soit une machine  $F$  susceptible de produire un mouvement continu à partir d'une différence de pression qui existe entre deux côtés d'une surface.

Les molécules qui atteignent  $F$  du côté situé vers l'orifice sont plus rapides que celles qui y parviendraient en l'absence du mécanisme  $D$ . Une différence de pression apparaît entre les deux côtés de  $F$ . Supposons que  $n$  molécules rapides rebondissent élastiquement sur  $F$  après lui avoir cédé la différence  $w = 1.5 xkT$  de l'énergie cinétique initiale et de l'énergie cinétique moyenne.  $F$  produit le travail  $W = nw$ . La capacité calorifique de la molécule  $c$  n'intervient pas.

Il paraît donc permis de supposer un mécanisme qui utilise de façon réversible l'énergie des molécules rapides. On peut considérer les échanges entre  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , et  $F$ , comme réversibles.

D'après le premier principe,  $W$  est égal à la somme algébrique des énergies dépensées par  $C$  et par  $D$ . Le second principe autorise de dire que ce processus n'est possible que si l'on dispose en  $D$  d'une source de travail dépensant une énergie au moins égale à  $W$ , pour autant que les échanges entre  $A$ ,  $B$ , et  $D$  sont réversibles, ou encore, si l'on dispose en  $D$  d'une source de chaleur à une température différente de  $T$ .

Or la dépense  $W$  n'est pas égale en général au travail nécessaire pour manipuler le volet. Ce travail est voisin de  $kT$ , quelle que soit la vitesse de la molécule. Si celle-ci possède une énergie très supérieure à la moyenne, cette dépense suffit pour permettre la production d'un travail égal à plusieurs fois  $kT$ ; le bilan, si l'on tient compte de ces deux termes seulement, est favorable. Une limite est imposée par les conditions géométriques à la valeur de  $x$ , mais cette limite augmente indéfiniment avec le volume moléculaire  $v$ , et rien n'interdit de considérer un fluide indéfiniment raréfié.

Il est clair que la difficulté ne peut se résoudre que par un examen plus poussé du mécanisme d'observation nécessaire.

### Solution de cette difficulté

Nous avons trouvé que la difficulté signalée par Maxwell se résout en tenant compte de l'existence du rayonnement des corps noirs et de la théorie des quanta. Un système ne peut être en équilibre thermique sans être rempli d'un rayonnement dit de corps noir qui possède la propriété essentielle suivante: la composition spectrale, l'intensité et l'état de polarisation du rayonnement quittant ou atteignant un point quelconque de ce système sont indépendants de la présence et de l'état de mouvement des molécules qui occupent ce point.

#### A. Système en équilibre

Supposons le fluide  $A + B$  et le mécanisme d'observation  $D$ , en équilibre thermique à  $T$ , enfermés dans une enceinte isolante, parfaitement réfléchis-

sante, ou encore dans un thermostat indéfini  $C$  à la température  $T$ . Le mécanisme est rempli de rayonnement noir à la température  $T$ , la présence du fluide à la même température ne modifie pas le rayonnement existant à l'intérieur du mécanisme. Le mécanisme d'observation sensible aux ondes électromagnétiques est incapable de déceler les mouvements moléculaires: dans un corps noir on ne peut reconnaître aucun détail matériel.

Ce raisonnement ne fait pas appel explicitement à la théorie quantique. Il explique le raisonnement thermodynamique du paragraphe précédent:— "Le processus n'est possible que si l'on dispose . . . . . d'une source de chaleur à une température différente de  $T$ ."

Les molécules en effet ne peuvent s'observer qu'à cette condition: il faut, ou un microscope froid, ou une source plus chaude de lumière.

*B. Mécanisme d'observation plus froid à  $T_1 \ll T$*

La lumière émise par le fluide à la température  $T$ , peut agir sur un mécanisme plus froid, entouré d'un milieu plus froid que le fluide; nous supposons le milieu à  $T_1$ , lui aussi. C'est un fait connu, qui s'accorde avec ce principe, que l'émission photoélectrique spontanée, qui constitue le courant à l'obscurité d'une cellule photoélectrique, limite la sensibilité utile de celle-ci aux faibles intensités lumineuses. Ce courant à l'obscurité peut être grandement réduit si l'on refroidit la cellule avec de l'air liquide.

Si l'on ménage simplement une petite fenêtre transparente dans l'enceinte réfléchissante et isolante où se trouve enfermé le fluide, à  $T$ , la lumière qui peut la traverser pour atteindre le mécanisme à  $T_1 \ll T$ , placé devant la fenêtre, ne peut lui fournir de renseignement sur la position des molécules à l'intérieur.

Pour autant que cette fenêtre est petite vis-à-vis du volume total de l'enceinte, et du volume moléculaire, la lumière qui la traverse provient d'un volume du fluide étendu par rapport aux dimensions de la fenêtre, elle peut provenir d'une molécule située loin de celle-ci, à cause de la réflexion, de la diffusion et de la diffraction.

C'est un fait d'expérience que par un petit trou ménagé dans la paroi d'un four à température uniforme, on ne peut distinguer les objets placés à l'intérieur; les formes, les couleurs disparaissent; les déplacements des objets sont indiscernables. Dans ce cas, l'oeil à  $T_1$  est le mécanisme d'observation.

Cependant, ménageons dans notre enceinte réfléchissante deux fenêtres transparentes, placées vis-à-vis l'une de l'autre, dans les parois opposées de l'enceinte que nous supposons très rapprochées à cet endroit. De part et d'autre de ces fenêtres se trouve le milieu à  $T_1$ . Nous pouvons arranger le mécanisme d'observation pour qu'il recueille exclusivement la lumière provenant d'une portion de l'espace occupé par le fluide, ayant la forme d'un cône s'appuyant sur le contour de chaque ouverture. Le mécanisme ne reçoit que la lumière émise ou diffusée par les molécules situées dans cette région géométriquement définie si les phénomènes de diffraction sont négligeables; il faut pour cela que la longueur d'onde lumineuse soit plus petite que les dimensions de la fenêtre.

Cette lumière peut nous renseigner sur les molécules présentes dans cette région qui est supposée petite par rapport au volume  $v$ . Établissant deux paires de telles fenêtres qui délimitent deux petits volumes  $a$  et  $b$ , on peut observer les mouvements moléculaires avec le microscope déjà discuté.

Mais le rayonnement noir provenant des régions de l'enceinte autour de  $a$  et de  $b$  est libre de traverser la fenêtre, et est absorbé par le milieu à  $T_1$ ; nous supposons que  $T_1$  est tellement inférieur à  $T$  que le rayonnement du milieu à  $T_1$  peut être négligé vis-à-vis de celui du fluide. Si l'on cherche à disposer une nouvelle enceinte réfléchissante ou un milieu indéfini à  $T$  autour des fenêtres et autour du microscope, on évite cette perte d'énergie; le microscope, par contre, ne reçoit plus exclusivement le rayonnement émis dans les volumes  $a$  et  $b$ , mais le rayonnement noir qui vient d'une région plus étendue, par suite de la réflexion, de la diffusion et de la diffraction: le problème est ramené au cas précédent d'une seule fenêtre.

Calculons le rapport  $W'/W$  de l'énergie qui est nécessairement perdue par rayonnement noir à l'énergie utile que l'on pourrait tirer pendant le même temps, grâce à l'application du processus de Maxwell.

#### *B. Bilan énergétique, fenêtre transparente à toutes les radiations*

Supposons des volumes d'observation petits par rapport au volume moléculaire, de forme cubique, avec un côté  $l$ . Les molécules ont en moyenne une vitesse voisine de  $V$ , la distance entre  $a$  et  $b$  est  $d$ . Le nombre de molécules qui traversent  $a$ , puis  $b$ , par unité de temps est voisin de

$$l^4 V / 4\pi v d^2 = l^2 V / 4\pi v f_1 \quad f_1 = d^2 / l^2 > 1$$

D'après la loi de distribution des vitesses de Maxwell, 39% des molécules possèdent une énergie cinétique de translation supérieure à  $E_0$ , si  $E_0$  est égale à l'énergie moyenne de translation de toutes les molécules. Un nombre  $n$  de molécules traversent  $a$ , puis  $b$ , par unité de temps, avec une énergie cinétique supérieure à  $1.5 kT$

$$n = 0.031 l^2 V / v f_1.$$

Dans cette formule,  $n$  représente le nombre maximum de molécules rapides que le mécanisme est susceptible de laisser passer, par unité de temps, grâce au volet, de  $A$  en  $B$ . Si  $E_0 = 1.5 kT$ , ces molécules rapides possèdent une énergie moyenne  $E_m$  supérieure à la moyenne générale,  $E_m = 2.68 kT$ ,  $x = 0.787$ .

Le travail qu'une machine réversible  $F$  peut produire sous l'action de ces molécules rapides est  $W$  par unité de temps;  $W$  est une puissance.

$$W = 1.18 n k T = 0.037 k T l^2 V / v f_1.$$

Mais inévitablement, pendant ce temps, il sort par les quatre fenêtres que nous supposons parfaitement transparentes pour toutes les longueurs d'onde, un rayonnement noir qui emporte hors de  $(A + B)$  une énergie par unité de temps ou puissance, voisine de  $W'$

$$W' = 4 l^2 \sigma T^4 \quad \sigma = 5.7 \times 10^{-5} \text{ C.G.S.}$$

C'est la loi de Boltzmann. Supposons que chaque fenêtre rayonne comme un corps noir, vers un espace à une température beaucoup plus basse  $T^4 \gg T_1^4$ . Comme les fenêtres se font face deux à deux à une distance égale à leur côté, cette hypothèse n'est pas tout à fait exacte,  $W'$  est inférieur à la valeur indiquée, mais l'ordre de grandeur obtenu suffit.

Le rapport de la puissance dépensée à la puissance gagnée est

$$W'/W = 4.53 \times 10^{13} T^3 v f_1 / V$$

Le volume moléculaire  $v$  ne peut être pris comme une constante dans cette expression, il faut lui attribuer une valeur variable avec la température. L'erreur sur la position d'une molécule, que l'on suppose déterminée par l'observation d'un seul photon, est à peu près égale à la longueur d'onde moyenne des ondes lumineuses employées. Le volume d'observation  $a$  ou  $b$  doit présenter un côté  $l$  supérieur à cette longueur d'onde, afin que les effets de diffraction ne soient pas trop considérables, et le volume  $v$  doit être beaucoup plus grand que  $l^3$ , d'après les conditions géométriques déjà mentionnées. La longueur d'onde moyenne est comparable à la longueur d'onde du maximum de pouvoir émissif,  $\lambda_{max}$ , qui varie avec la température suivant l'une des formules de Wien.

$$\lambda_{max} = \beta / T \quad \beta = 0.2885 \text{ C.G.S.}$$

$$v = f_2 \lambda_{max}^3 = 0.0241 f_2 / T^3$$

Avec cette valeur de  $v$ :

$$W'/W = 1.1 \times 10^{12} f_1 f_2 / V \quad f_2 > i.e. f_1^3 > 1$$

Comme  $V$  ne peut être supérieur à la vitesse de la lumière  $c$ , ce rapport ne peut devenir inférieur à l'unité.

$$W'/W > 1.1 \times 10^{12} f_1 f_2 / 3 \times 10^{10} = 36 f_1 f_2$$

Nous n'avons pas encore fait intervenir explicitement les lois quantiques de l'émission. Selon ces lois, une molécule traversant  $a$  ou  $b$  n'émettra ou ne diffusera pas nécessairement un photon, son passage ne sera donc pas chaque fois décelable. Le nombre de molécules rapides que le mécanisme peut laisser passer est donc inférieur à l'expression donnée ci-dessus pour  $n$ . Cette considération conduit à multiplier les expressions obtenues pour le rapport  $W'/W$ , par un facteur supérieur à l'unité.

Au lieu de laisser passer toutes les molécules possédant une énergie cinétique supérieure à la moyenne, on pourrait songer à choisir exclusivement des molécules très rapides. L'énergie par unité de temps, ou puissance, recueillie en n'utilisant que certaines molécules rapides, ne peut dépasser la puissance recueillie en utilisant toutes les molécules rapides qui se présentent. D'autre part, la puissance perdue par rayonnement est indépendante du nombre de molécules choisies.

#### *B. Fenêtre transparente pour une région étroite de longueurs d'onde*

Supposons que les quatre fenêtres soient parfaitement réfléchissantes pour les radiations électromagnétiques, sauf pour une région de longueurs d'onde



comprises entre les limites  $\lambda - \Delta\lambda/2$  et  $\lambda + \Delta\lambda/2$ , qu'elles transmettent intégralement.

Si l'on néglige les phénomènes de diffraction, la seule lumière pouvant atteindre le microscope est celle de longueur d'onde  $\lambda \pm \Delta\lambda/2$ , émise ou diffusée par une molécule présente dans le volume  $a$  ou  $b$ . Cependant les quatre fenêtres rayonnent comme un corps noir dans l'intervalle  $\Delta\lambda$ , leur pouvoir émissif est  $E_\lambda$ , si l'intervalle  $\Delta\lambda$  est très petit, la puissance qu'elles rayonnent est, avec l'approximation du paragraphe précédent

$$\Delta W' = 4\pi E_\lambda \Delta\lambda^2$$

$E_\lambda$  est donné par la formule de Planck

$$E_\lambda = 1.18 \times 10^{-5} / (e^{1.432/\lambda T} - 1) \lambda^5 \text{ C.G.S.}$$

Désignons par  $g^2$  la probabilité qu'une molécule traversant  $a$ , puis  $b$  soit décelée successivement dans les deux éléments de volume. La puissance  $W$  que l'on peut recueillir est au maximum, si l'on utilise toutes les molécules possédant une énergie supérieure à la moyenne dont on a décelé le passage

$$\Delta W = n' 1.2 kT g^2 = g^2 0.037 kT^2 V/vf_1$$

D'une façon générale, le bilan du processus est le suivant:

$$-\Delta W' + n'w - n'zkT = B \quad z \approx 1$$

Dans ce bilan,  $\Delta W'$  est la dépense d'énergie rayonnée à travers les quatre fenêtres,  $n'w = \Delta W$  est le travail produit qui, pour chacune des  $n'$  molécules choisies d'énergie supérieure à  $E_0$ , vaut en moyenne  $w$ . Si  $E_0 = 1.5 kT$ ,  $w = 1.2 kT$ ;  $n'zkT$  est la dépense nécessaire pour manipuler le volet, qui, pour chacune des  $n'$  molécules choisies, est voisine de  $kT$ .

Selon la théorie classique, les molécules rayonnent de façon continue, de sorte qu'il n'y a pas de raison de supposer  $g^2$  inférieur à l'unité: toutes les molécules passant à travers  $a$  et  $b$ , pourraient être décelées, quel que soit l'intervalle  $\Delta\lambda$ . Si l'on rétrécit la région  $\Delta\lambda$ , le premier terme du bilan,  $\Delta W'$ , est réduit au dessous de toute limite choisie. Les deux autres termes seraient indépendants de  $\Delta\lambda$ ,  $n'$  serait constant comme  $g^2$

$$\lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} B = n'(w - 2kT)$$

$w$  est supérieur à  $(E_0 - 1.5 kT)$ , le bilan serait positif pour  $E_0$  suffisamment grand.

A moins qu'il manque dans l'expression du bilan un terme nécessaire, on voit que cette conclusion s'opposerait au second principe.

La contradiction disparaît cependant si l'on tient compte de la nature quantique de l'émission. Pour qu'une molécule soit décelée, il est nécessaire qu'elle émette ou qu'elle diffuse au moins un photon de longueur d'onde comprise entre  $\lambda - \Delta\lambda/2$  et  $\lambda + \Delta\lambda/2$ . La probabilité qu'un photon soit émis ou diffusé, en  $a$  ou en  $b$ , est proportionnelle à  $\Delta\lambda$ , si cet intervalle est

suffisamment petit. Le nombre de molécules décelées  $n'$  est proportionnel à la probabilité  $g^2$  qu'une molécule soit décelée en  $a$  et en  $b$ , soit à  $(\Delta\lambda)^2$ .  $\Delta W'$  est proportionnel à  $\Delta\lambda$ . Le bilan peut s'écrire

$$-r_1\Delta\lambda + r_2(\Delta\lambda)^2 = B$$

$r_1$  et  $r_2$  étant des coefficients positifs et finis. Le second terme du membre de gauche étant un infiniment petit d'ordre supérieur, le bilan, pour une valeur suffisamment petite de  $\Delta\lambda$ , est négatif. Dans le cas d'une fenêtre transmettant une région très étroite du spectre, le processus de Maxwell ne peut être profitable.

*C. Mécanisme d'observation à la même température  $T$ , source chaude à la température  $T_2 \gg T$*

Si nous disposons d'un corps noir plus chaud, celui-ci peut servir de source lumineuse. L'intensité des radiations émises par le fluide à  $T$  est beaucoup plus petite que l'intensité des radiations émises par la source, surtout si nous envisageons des radiations de courte longueur d'onde. La lumière émise par une fenêtre transparente dans le corps noir à  $T_2$  éclaire le fluide à  $T$ , aux deux petits volumes  $a$  et  $b$ ; le microscope reçoit la lumière diffusée dans ces éléments de volume par les molécules qui les traversent. C'est en somme le montage d'un ultramicroscope, avec lequel on observe les micelles à  $T$  éclairées par la source à  $T_2$ , lampe à arc ou à incandescence; mais ici, nous supposons un corps pur et non un mélange.

Supposons d'abord que le détecteur  $a'$  soit sensible à toutes les longueurs d'onde. Lorsqu'il n'y a aucune molécule en  $a$ ,  $a'$  reçoit le rayonnement noir à  $T$  dont le microscope est rempli. Lorsqu'une molécule se trouve en  $a$ ,  $a'$  reçoit en outre, par diffusion, une partie du rayonnement noir à  $T_2$ , pendant un temps très court voisin de  $l/V$ .

Dans la théorie classique du rayonnement, pour déceler la molécule en  $a$ , il devrait suffire au détecteur  $a'$  de recevoir pendant un temps très court une puissance infinitésimale ayant la composition spectrale du rayonnement noir à  $T_2$  diffusée par les molécules du fluide. Une dépense infinitésimale d'énergie venant de la source chaude, suffirait pour déclencher le volet. En poursuivant un raisonnement analogue à celui décrit dans le paragraphe précédent, on pourrait déduire la possibilité du processus de Maxwell.

Cependant la nature quantique de l'émission apporte une solution. Il faut supposer que le détecteur est sensible à des longueurs d'onde suffisamment courtes. Prenons la longueur d'onde du maximum du pouvoir émissif. Le détecteur sera sensible à  $\lambda_{\max}(T_2)$ , et non à  $\lambda_{\max}(T)$ . Ce cas se rapproche de celui de l'oeil, si  $T = 300$  K., et  $T_2 = 1000$  K. Alors si un photon de longueur d'onde voisine de  $\lambda_{\max}(T_2)$  est décelé, il y a de grandes chances qu'il provienne de la diffusion de la lumière à  $T_2$  par une molécule, et le rayonnement noir à  $T$  affectera peu le détecteur.

Pour chaque molécule rapide choisie, il faut compter au moins quatre photons décelés par le microscope, chacun d'énergie  $hc/\lambda_{\max}(T_2)$

$$\begin{aligned}\lambda_{\max}(T_2) &= \beta/T_2 & \beta &= 0.2885 \\ hc/\lambda_{\max}(T_2) &= 6.81 \times 10^{-13} T_2 & h &= 6.55 \times 10^{-27} \\ &= 3.31 \times 1.5 kT_2 & c &= 3 \times 10^{10} \\ & & k &= 1.37 \times 10^{-16}\end{aligned}$$

L'énergie des quatre photons qu'il faut dépenser, dépasse de beaucoup l'énergie qu'on peut recueillir, puisque  $T_2 \gg T$ .

La dépense de lumière provenant de la source à  $T_2$  est d'ailleurs beaucoup plus grande, car il doit passer en  $a$  un très grand nombre de photons avant qu'un seul ne soit diffusé par une molécule au passage.

Notons que si le rayonnement noir à l'intérieur du fluide et du microscope à  $T$  n'existait pas, il suffirait d'utiliser des photons de longueur d'onde aussi grande, soit d'énergie aussi réduite que l'on voudrait, pour déceler les mouvements moléculaires, et pour déclencher le volet. Une dépense infinitésimale d'énergie à  $T_2$  permettrait la production d'un travail fini. Mais l'existence du rayonnement noir interdit ce résultat.

### Remarques diverses

#### Mélanges

Jusqu'ici un corps pur à l'état fluide a été envisagé. Si l'on considère un mélange, on peut dire également que celui-ci est rempli de rayonnement noir; pour observer les mouvements de l'une des espèces moléculaires, il faut supposer des différences de température. On pourrait appliquer des processus analogues et répéter les mêmes raisonnements.

Deux exemples de processus légèrement différents dans des suspensions colloïdales paraissent présenter de l'intérêt parce que les mouvements micellaires y sont directement accessibles.

#### Pression osmotique des colloïdes

Des micelles sont réparties uniformément entre deux compartiments égaux  $A$  et  $B$ , séparés par une paroi percée d'un petit trou, avec un volet que l'on peut manipuler de la main. À l'aide d'un ultramicroscope, l'on examine la suspension. Profitant des mouvements irréguliers des micelles, l'observateur manœuvre le volet pour les laisser passer de  $A$  vers  $B$ , et les empêcher de passer en sens opposé. La pression osmotique augmente en  $B$ , et au moyen d'un dispositif mécanique, au besoin d'une membrane semi-perméable, cet excès de pression peut produire un travail comparable à  $nkT$ ,  $n$  étant le nombre de micelles passées en  $B$ .

Ce résultat n'est possible que si l'on dépense une énergie lumineuse considérable pour éclairer l'objet sous le microscope. L'énergie  $kT$  à 300 K. est  $4.11 \times 10^{-14}$  ergs; d'autre part un photon visible de longueur d'onde 6000 Å.  $= 0.6 \mu$  transporte une énergie:

$$w' = hc/\lambda = 1.965 \times 10^{-16}/\sigma \times 10^{-5} = 3.28 \times 10^{-12} \text{ ergs.}$$

Un seul des photons nécessaires représente une dépense près de cent fois supérieure au travail  $kT$  possible, et le champ du microscope ne paraît à l'oeil bien éclairé que si plusieurs centaines de photons par seconde sont diffusés par chaque micelle.

Une autre expérience est réalisable si l'on dispose d'un verre transparent fondu vers  $1000^{\circ}\text{C}$ ., tenant en suspension des granules opaques. Si on observe au microscope une lame mince d'un tel verre fondu, on pourra discerner les mouvements micellaires dans une source de lumière: les granules émettent à peu près comme un corps noir, et paraissent brillants sur le fond obscur du verre qui n'émet presque pas. Ici l'observation est facile parce qu'il n'y a pas d'enceinte réfléchissante autour de la masse fondue, elle rayonne une énergie considérable. Si nous l'enfermons dans une enceinte réfléchissante, nous sommes ramenés au cas d'un corps noir avec un microscope froid, les micelles sont visibles lorsqu'elles passent entre deux fenêtres ouvertes de part et d'autre sur l'espace froid ambiant: le verre est transparent dans cet élément de volume, et émet une faible luminosité, mais lorsqu'une micelle opaque le traverse, il émet fortement le rayonnement noir à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Il nous faudrait reprendre les raisonnements déjà exposés pour le cas *B* d'un fluide pur, en nous rappelant, pour déterminer les conditions géométriques d'observation, que le libre parcours d'un granule est comparable au libre parcours des molécules liquides, et non pas à celui, beaucoup plus grand, que possèderaient les granules, sans milieu dispersif, répartis dans le même volume.

#### *Moulin barométrique dans une suspension colloïdale*

Soit une colonne d'une suspension colloïdale en équilibre de distribution barométrique. Près du sommet de celle-ci, nous avons un compartiment *B*, muni d'un trou et d'un volet. Ce compartiment est placé à un niveau tel que les micelles qui s'y rencontrent possèdent une énergie potentielle très supérieure à  $0.5 kT$ . Si nous observons avec patience, nous pourrions voir toutes les micelles atteindre ce niveau, et par le jeu du volet, nous pourrions les recueillir toutes dans *B*. Elles tendent à tomber et pourraient faire tourner la roue d'un moulin; il est possible de transformer en travail cette énergie potentielle. Mais nous avons dépensé un nombre considérable de photons afin d'observer continuellement la région voisine du volet. Ceci est à rapprocher du cas *C* étudié plus haut.

Il faut aussi rapprocher de celui-ci, le cas de la brique, discuté par Jean Perrin (8, page 89). Une brique posée sur le sol subit des fluctuations de la hauteur de son centre de gravité, il existe une probabilité finie qu'au cours d'un temps très long par rapport à la durée d'une vie humaine, cette brique se soulève jusqu'à la hauteur du second étage et s'ajoute au mur inachevé. Ce serait là un travail utile, résultat de la transformation de l'énergie thermique désordonnée. La différence qui sépare ce cas du précédent réside dans l'ordre de grandeur des temps qu'il faut envisager.

Une première considération, c'est que le phénomène en question est si peu probable qu'il vaut beaucoup mieux dépenser de l'énergie pour mettre en

place les briques si vraiment on veut construire une maison au cours d'un temps fini. Mais ceci ne résout pas la question, qui a son importance théorique: le jeu des fluctuations peut-il être profitable?

La réponse est la suivante: le jeu des fluctuations est certain, et en un temps suffisamment long, la brique se transportera. Il ne faut pas oublier qu'au cours d'un temps si long, que la brique ait une probabilité finie de se loger sur le mur, elle a aussi une probabilité finie d'en redescendre, même si l'on dispose des dispositifs d'encliquetage, eux aussi sujets aux fluctuations.

Il faut se rendre compte que si la brique, une fois parvenue au niveau supérieur, y est retenue par des forces magnétiques, électriques, mécaniques ou moléculaires (cohésion d'un ciment), le phénomène n'est pas nécessairement opposé au second principe, puisque cette nouvelle position peut constituer un état d'énergie potentielle minimum et d'entropie maximum.

Le phénomène est profitable si nous en avons connaissance aussitôt qu'il se produit. Envoyons un faisceau d'ondes électromagnétiques à travers le logement où nous espérons que la brique viendra se placer; lorsque l'oeil, ou un détecteur, ne recevra plus ces ondes, par transmission, ou lorsqu'il les recevra par diffusion, nous saurons que la brique est en place. La connaissance du phénomène exige ainsi la dépense d'un grand nombre de photons, ayant en somme une énergie au moins égale au travail que nous espérons constater. Cette conclusion découle des remarques de Lewis, et serait sans nul doute atteinte par un raisonnement semblable à ceux que nous avons déjà faits, en tenant compte des fluctuations de la source, de la diffraction de la lumière, du rayonnement noir du milieu ambiant, et de la durée des observations nécessaires.

L'on pourrait songer à employer des procédés mécaniques de détection. Mais les parties mobiles sont également sujettes à des fluctuations de position, qui atteignent une amplitude considérable si l'on attend assez longtemps pour qu'une brique ait une chance appréciable de monter deux étages: le détecteur peut fonctionner en l'absence de brique.

#### *Autres procédés de détection*

Il est intéressant d'observer que les détecteurs de particules ou de quanta individuels: les compteurs à particules lourdes ou à électrons, les chambres de Wilson, ainsi que les plaques photographiques, et les cellules photoélectriques dont nous avons déjà parlé, que tous ces appareils servent presque toujours à déceler des particules ou des rayonnements ayant une température efficace  $T_2$  très supérieure à la température  $T$  qui est celle de l'appareil: une émulsion photographique sensibilisée à l'infra-rouge lointain est voilée à la longue par le rayonnement noir à la température ambiante, il faut la conserver au froid. Les installations de comptage ou les chambres de Wilson ne peuvent déceler utilement que des particules ayant plusieurs fois l'énergie d'agitation thermique à la température ambiante, ou à la température la plus élevée intervenant dans l'appareil d'amplification. Les rayons cosmiques couramment étudiés avec ces dispositifs ont des énergies corres-

pendant à des températures de  $10^{13}$  degrés. Cette observation concorde avec une conclusion de notre étude: le second principe interdit de connaître les mouvements des molécules à moins d'une différence de température.

Ces détecteurs de particules individuelles ne présentent donc pas plus d'intérêt a priori l'un que l'autre, pour l'étude du processus de Maxwell aux températures ordinaires. On ne peut songer à appliquer un tel processus à des particules cosmiques par exemple, qui sont loin de former un fluide en équilibre; leurs propriétés de pénétration, et leur vitesse, les rendent peu maniables.

#### *Détecteur mécanique*

De tout dispositif mécanique, nous pouvons dire, comme du volet déjà discuté, qu'il présente des fluctuations de position.

Nous pourrions disposer une soupape entre *A* et *B*, disposée de telle sorte que s'il y a une surpression du côté *A*, la soupape s'ouvre et laisse passer des molécules en *B*. Mais la probabilité que la soupape s'ouvre spontanément par suite des fluctuations est comparable à la probabilité qu'une ou plusieurs molécules rapides fassent ouvrir la soupape. De plus, si une petite soupape plus lourde qu'une molécule est déplacée sous le choc d'une molécule rapide, celle-ci s'éloigne, si nous supposons le choc élastique, et ne traverse pas. Il ne semble donc pas que la présence d'une soupape puisse introduire des différences de pression.—Ces observations ont été publiées il y a plusieurs années, nous ne savons par quel auteur. Nous tenons ces renseignements de M. Francis Perrin.

### **Conclusions. Nouvel énoncé du second principe**

Nous avons envisagé des processus imaginés dans l'espoir de tirer du travail d'une seule source de chaleur, grâce au jeu des fluctuations. Nous avons montré pour certains de ces processus que s'ils peuvent avoir lieu, c'est en absorbant de l'énergie; mais ils ne peuvent produire un travail utile supérieur aux dépenses d'énergie nécessaires.

Nous sommes ainsi conduits à présenter un nouvel énoncé du second principe de la thermodynamique.

Un premier énoncé est le suivant: "Un système à une seule température ne peut produire de travail". Cet énoncé représente notre expérience macroscopique quotidienne.

Le second énoncé s'accorde avec l'existence des fluctuations: "Il est peu probable qu'un système à une seule température produise un travail notable." Cet énoncé peut se déduire de la mécanique statistique newtonienne ou quantique, appliquée aux molécules de la théorie cinétique.

Le nouvel énoncé que nous proposons affirme l'impossibilité de tirer un parti utile des fluctuations: "Un système à une seule température ne peut produire de travail profitable". Notre étude vérifie cet énoncé dans un cas

particulier, par des considérations basées sur les lois quantiques de l'émission. Nous espérons, par des considérations analogues, réussir à le justifier d'une façon générale.

### Remerciements

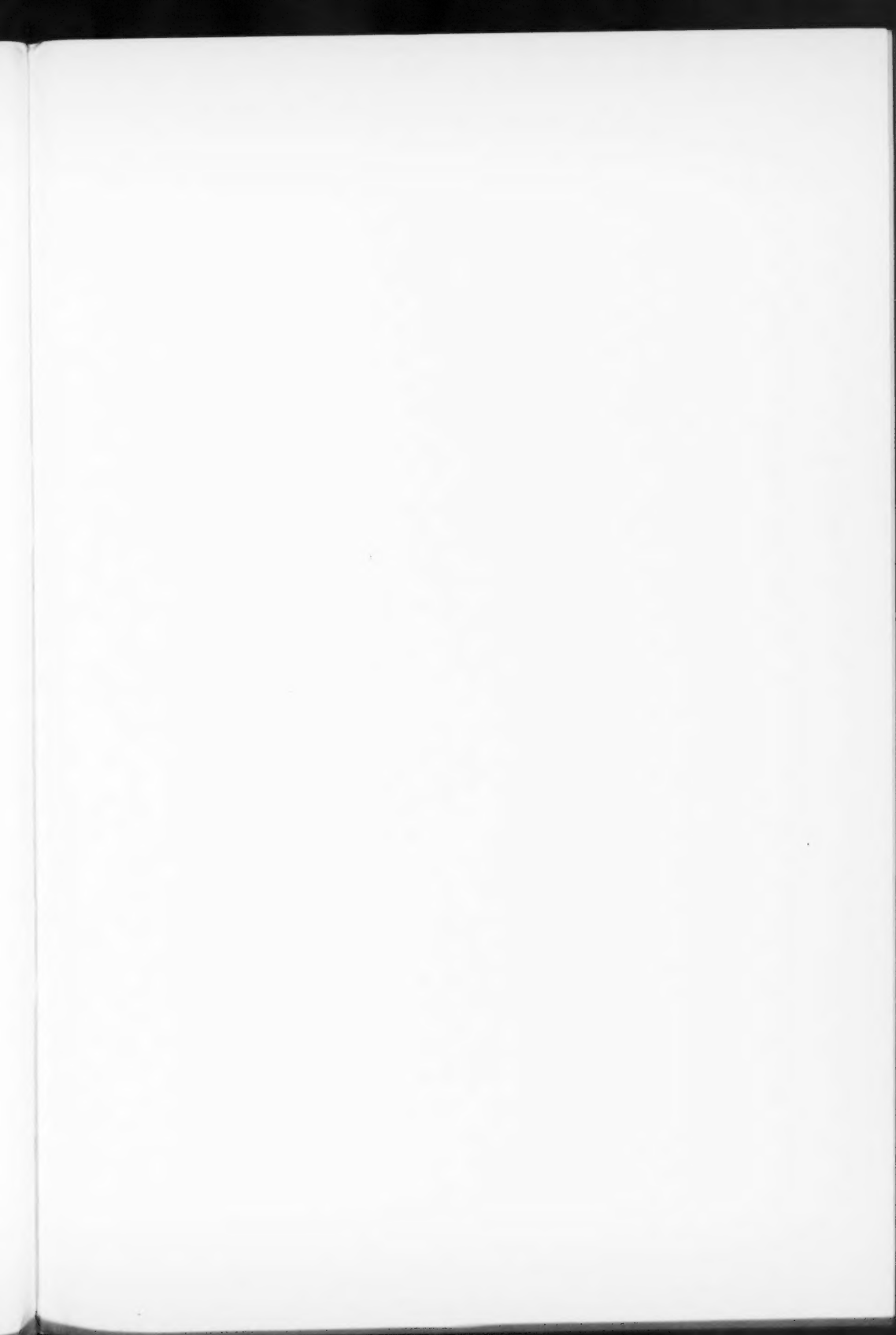
L'auteur remercie vivement M. Francis Perrin, avec qui il a discuté utilement ce problème.

### Bibliographie

1. BRUHAT, G. Traité de thermodynamique. 2e éd. revue. Masson et Cie, Paris. 1933.
2. DEMERS, P. Sommaire. Phys. Rev. (Ser. 2) 63 : 221. 1943.
3. HEISENBERG, W. The physical principles of the quantum theory. The University of Chicago Press. 1930.
4. HENRI, V. Compt. rend. 146 : 1024-1026. 1908; 147 : 62-65. 1908.
5. LEWIS, G. N. Science (n.s.), 71 : 569-577. 1930.
6. MAXWELL, J. C. Theory of heat. Longmans, Green, London. 1899.
7. MAXWELL, J. C. Collected papers. Cambridge University Press. 1923.
8. PERRIN, J. Les atomes. 3e rédaction. Alcan, Paris. 1939.
9. POINCARÉ, H. Hypothèses cosmogoniques. 2e éd. A. Hermann, Paris. 1913.
10. SEDDIG, M. Physik. Z. 9 : 465-468. 1908.
11. SEDDIG, M. Z. anorg. Chem. 73 : 360-384. 1912.
12. SLATER, J. C. Introduction to chemical physics. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York. 1939.









## CANADIAN JOURNAL OF RESEARCH

### Notes on the Preparation of Copy

**General:**—Manuscripts should be typewritten, double spaced, and the **original and at least one extra copy** submitted. Style, arrangement, spelling, and abbreviations should conform to the usage of this Journal. Names of all simple compounds, rather than their formulae, should be used in the text. Greek letters or unusual signs should be written plainly or explained by marginal notes. Superscripts and subscripts must be legible and carefully placed. Manuscripts should be carefully checked before being submitted, to reduce the need for changes after the type has been set. **All pages, whether text, figures, or tables, should be numbered.**

**Abstract:**—An abstract of not more than about 200 words, indicating the scope of the work and the principal findings, is required.

#### *Illustrations*

(i) **Line Drawings:**—Drawings should be carefully made with India ink on white drawing paper, blue tracing linen, or co-ordinate paper ruled in **blue** only. Paper ruled in green, yellow, or red should not be used. The principal co-ordinate lines should be ruled in India ink and all lines should be of sufficient thickness to reproduce well. Lettering and numerals should be of such size that they will not be less than one millimetre in height when reproduced in a cut three inches wide. If means for neat lettering are not available, lettering should be indicated in pencil only. All experimental points should be carefully drawn with instruments. Illustrations need not be more than two or three times the size of the desired reproduction, but the ratio of height to width should conform with that of the type page. **The original drawings and one set of small but clear photographic copies are to be submitted.**

(ii) **Photographs:**—Prints should be made on glossy paper, with strong contrasts; they should be trimmed to remove all extraneous material so that essential features only are shown. Photographs should be submitted **in duplicate**; if they are to be reproduced in groups, one set should be so arranged and mounted on cardboard with rubber cement; the duplicate set should be unmounted.

(iii) **General:**—**The author's name, title of paper, and figure number should be written on the back of each illustration.** Captions should not be written on the illustrations, but typed on a separate page of the manuscript. All figures (including each figure of the plates) should be numbered consecutively from 1 up (arabic numerals). **Reference to each figure should be made in the text.**

**Tables:**—Titles should be given for all tables, which should be numbered in Roman numerals. Column heads should be brief and textual matter in tables confined to a minimum. **Reference to each table should be made in the text.**

**References should be listed alphabetically by authors' names, numbered in that order, and placed at the end of the paper.** The form of literature citation should be that used in this Journal and titles of papers should not be given. All citations should be checked with the original articles. Each citation should be referred to in the text by means of the key number.

The *Canadian Journal of Research* conforms in general with the practice outlined in the *Canadian Government Editorial Style Manual*, published by the Department of Public Printing and Stationery, Ottawa.

### Reprints

Fifty reprints of each paper are supplied free. Additional reprints, if required, will be supplied according to a prescribed schedule of charges.



